

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): SHIBA, Daisuke et al.

Application No.:

Filed: November 28, 2001

For: POWDER DISPERSANT FOR HYDRAULIC COMPOSITIONS

Group:

Examiner:



L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

November 28, 2001
0425-0866P

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-361125	11/28/00
JAPAN	2000-361126	11/28/00

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART KOLASCH & BIRCH, LLP

By: 

JOHN W. BAILEY
Reg. No. 32,881
P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment
(703) 205-8000
/sl1

SHIBA, Daisuke et al.

November 28, 2001

BSKB, LLP

日 本 国 特 許
JAPAN PATENT OFFICE

庁(703) 205-8000

0425-0866P

1 of 2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-361126

出 願 人

Applicant(s):

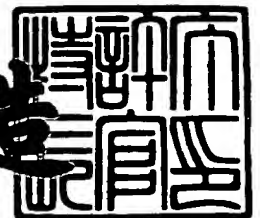
花王株式会社



2001年 6月20日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3058348

【書類名】 特許願

【整理番号】 100K0206

【提出日】 平成12年11月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C04B 24/32

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 柴 大介

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 代田 協一

【特許出願人】

 【識別番号】 000000918

 【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100063897

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 古谷 馨

 【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

 【識別番号】 100076680

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

 【識別番号】 100087642

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

 【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

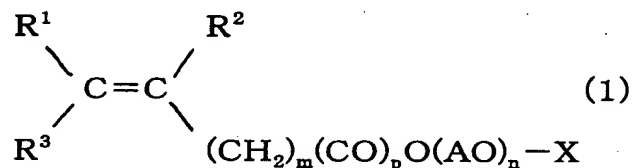
【発明の名称】 水硬性組成物用粉末分散剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（１）で表されるビニル系単量体（a）の１種以上と下記一般式（２）で表されるビニル系単量体（b）の１種以上とを重合して得られる共重合体の一種以上を含有する水硬性組成物用の粉末分散剤であって、

該分散剤における炭素数 2～4 のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基の付加モル数の平均値が 4 5～1 5 0 であり、単量体（a）と単量体（b）の割合が $(a) / [(a) + (b)] \times 100 = 0$ モル％超 4 5 モル％以下であり、且つ前記共重合体の少なくとも一部が多価金属塩である粉末分散剤。

【化 1】



〔式中、

R^1, R^2 : 水素原子又はメチル基

R^3 : 水素原子又は $-\text{COO}(\text{AO})_n\text{X}$

m : 0～2 の数

p : 0 又は 1 の数

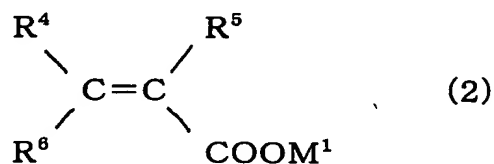
AO : 炭素数 2～4 のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基

n : 平均付加モル数であり 2～3 0 0 の数

X : 水素原子又は炭素数 1～1 8 のアルキル基

を表す。〕

【化 2】



〔式中、

$R^4 \sim R^6$: 同一でも異なっても良く、それぞれ水素原子、メチル基又は $(CH_2)_{m1}COOM^2$ であり、 $(CH_2)_{m1}COOM^2$ は $COOM^1$ 又は他の $(CH_2)_{m1}COOM^2$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の M^1 , M^2 は存在しない。

M^1 , M^2 : 水素原子又は多価金属

$m1$: 0 ~ 2 の数

を表す。〕

【請求項 2】 前記共重合体の全てが多価金属塩である請求項 1 記載の水硬性組成物用の粉末分散剤。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の粉末分散剤と水硬性化合物とを含有する水硬性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】

本発明は、セメント、石膏等の水硬性化合物用、特にグラウトモルタル用途の粉末分散剤及びこれを含有する水硬性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

水硬性化合物用分散剤として、ポリカルボン酸系共重合体 1 価金属塩は、分散性が高いという利点を有し、通常液状品として使用されているが、更に利便性を高めるために、粉末状の分散剤とし、水硬性化合物や骨材等の粉体材料と予め混合（プレミックス）された製品が開発されている。

しかしながら、ポリカルボン酸系共重合体 1 価金属塩は、室温で乾燥粉末化しにくかったり、乾燥粉末化できたとしても、長期保存安定性、すなわち使用されるまでに、包装内の圧力により凝着等を生じないこと（耐圧性）、吸湿による凝着、分散性能劣化を生じないこと（耐湿性）を高度な水準で満たさない。

【0003】

、粉末分散剤を得る方法として、特許 2 6 6 9 7 6 1 号には、液状のポリカルボン酸系共重合体と無機粉末を噴霧乾燥する方法が、特開平 9 - 3 0 9 7 5 6 号公報には、アルキレンオキサイド付加モル数の小さいポリアルキレングリコールアルケニルエーテルと無水マレイン酸との共重合体を多価金属塩にする方法が、特開平 1 1 - 3 1 0 4 4 4 号公報には、水溶性ビニル共重合体と水難溶性の特定の金属塩もしくは金属水酸化物とを併用する方法が、特開 2 0 0 0 - 2 6 1 4 5 号公報には、アルキレンオキサイドの平均付加モル数が 2 0 ~ 1 0 9 の特定構造の（メタ）アクリレート系セメント分散剤を乾燥粉末化する方法が開示されている。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

粉末分散剤を、工場生産レベルで多量に、しかも、必ずしも温湿度の調整されていない環境で使用する場合は、より一層耐圧性や耐湿性を向上させたものが望まれる。一方で、分散性能、特に、水硬性組成物のモルタルに過剰な粘性を付与せずに分散することができ、特に現場で多量の粉体に適正な粘性を付与して分散する必要のある用途（特に、グラウトモルタル用途）に有用な粉末分散剤が望まれている。しかし、従来の技術では、水硬性化合物の分散には寄与しない無機粉体と混合したり、多量に塩を含有させる等の手段を採用しているため、粉末分散剤としては、分散効率が低下したり、また、分散系が硬化した後に物性劣化の原因になりうる等の懸念がある。

【 0 0 0 5 】

本発明は、室温では乾燥粉末化しにくいポリカルボン酸共重合体について、乾燥粉末化を工業的に行う場合に、ポンプ輸送等に支障がなく、また耐圧性と耐湿性に優れ、且つ水硬性組成物、特にモルタルグラウト用水硬性組成物に安定した分散状態を付与できる粉末分散剤を提供することを課題とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

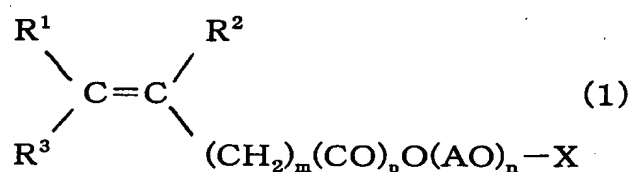
本発明は、下記一般式（1）で表されるビニル系単量体（a）の 1 種以上と下記一般式（2）で表されるビニル系単量体（b）の 1 種以上とを重合して得られ

る共重合体の一種以上を含有する水硬性組成物用の粉末分散剤であって、

該分散剤における炭素数2～4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基の付加モル数の平均値が45～150であり、単量体(a)と単量体(b)の割合が(a) / [(a) + (b)] × 100 = 0モル%超45モル%以下であり、且つ前記共重合体の少なくとも一部が多価金属塩である粉末分散剤、並びに該粉末分散剤と水硬性化合物とを含有する水硬性組成物に関する。

【0007】

【化3】



【0008】

〔式中、

R^1, R^2 : 水素原子又はメチル基

R^3 : 水素原子又は $-\text{COO}(\text{AO})_n\text{X}$

m : 0～2の数

p : 0又は1の数

AO : 炭素数2～4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基

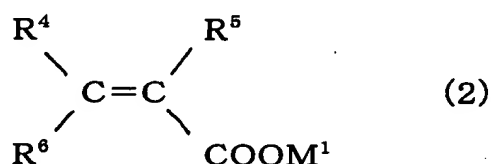
n : 平均付加モル数であり2～300の数

X : 水素原子又は炭素数1～18のアルキル基

を表す。〕

【0009】

【化4】



【0 0 1 0】

〔式中、

$R^4 \sim R^6$: 同一でも異なっても良く、それぞれ水素原子、メチル基又は $(CH_2)_{m1}COOM^2$ であり、 $(CH_2)_{m1}COOM^2$ は $COOM^1$ 又は他の $(CH_2)_{m1}COOM^2$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の M^1 , M^2 は存在しない。

M^1 , M^2 : 水素原子又は多価金属

$m1$: 0 ~ 2 の数

を表す。〕

【0 0 1 1】

【発明の実施の形態】

本発明者等は、ポリカルボン酸系分散剤の多価金属塩が、乾燥粉末化が容易であり分散性も低下しないことに注目し、ポリカルボン酸系分散剤の耐圧性と耐湿性の両方をバランス良く発現させるために最も適した構造を決めることを試みた結果、分散剤中に存在する炭素数 2 ~ 4 のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基（以下、特定 A O と表記する）の付加モル数と分散剤中の単量体（a）の共重合モル比 M_a （モル％）の関与が極めて大きいことを見出した。すなわち、耐圧性は特定 A O の付加モル数が増大し M_a が減少する程良好となる傾向があり、一方、耐湿性は特定 A O の付加モル数が増大し M_a が増大する程良好となる傾向があることを見出した。そして、耐圧性と耐湿性の両者がバランス良く発現する範囲として、分散剤中の特定 A O の付加モル数の平均値 n_M を 4 5 ~ 1 5 0、 M_a を 0 モル％超 4 5 モル％以下と規定したものである。更に、この規定を満たす分散剤において、優れた乾燥粉末性、更には優れた分散性を得るために、該共重合体の多価金属塩を使用することを定めたものである。以下、単量体（a）、（b）、共重合体等について説明する。

【0 0 1 2】

< 単量体（a） >

一般式（1）で表される単量体（a）としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、メトキシポリブチレングリコール、

メトキシポリスチレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸、マレイン酸との（ハーフ）エステル化物や、3-メチル-3-ブテニルアルコール、（メタ）ア릴アルコールとのエーテル化物、及び（メタ）アクリル酸、マレイン酸、3-メチル-3-ブテニルアルコール、（メタ）ア릴アルコールへのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物が挙げられる。 R^3 は水素原子が好ましく、 p は1が好ましく、 m は0が好ましい。AOはオキシエチレン基が好ましい。単量体（a）としては、アルコキシ、特にメトキシポリエチレングリコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化物がより好ましい。なお、 n の異なる二種以上の単量体（a）を混合して用いてもよい。 n は5～200、特に8～150が好ましい。

【0013】

＜単量体（b）＞

また、一般式（2）で表される単量体（b）としては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸系単量体、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等のジカルボン酸系単量体、又はこれらの無水物もしくは多価金属塩、例えばアルカリ土類金属塩が好ましく、より好ましくは（メタ）アクリル酸又はその多価金属塩、マレイン酸又はその多価金属塩、無水マレイン酸、更に好ましくは（メタ）アクリル酸又はこれらのアルカリ土類金属塩、特に好ましくは（メタ）アクリル酸である。

【0014】

＜共重合体＞

本発明の粉末状分散剤に用いられる共重合体は、上記単量体（a）及び（b）を用いて、公知の方法で製造することができる。単量体（a）、（b）は、それぞれ複数使用することができる。その製造法の例として、特開昭59-162163号公報、特開昭62-70250号公報、特開昭62-78137号公報、米国特許第4870120号、米国特許第5137945号等に例示の溶液重合法が挙げられる。即ち、適当な溶媒中で、上記ビニル系単量体（a）、（b）を上記の如き割合で組み合わせて重合させることによって製造可能である。例えば

、水や炭素数 1～4 の低級アルコール中、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の重合開始剤の存在下、必要ならば亜硫酸水素ナトリウムやメルカプトエタノール等を添加し、窒素雰囲気下 5 0～1 0 0℃で 0. 5～1 0 時間反応させればよい。

【 0 0 1 5 】

また、本発明の共重合体を製造するにあたり、更に、アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、スチレン、（メタ）アクリル酸アルキル（水酸基を有していてもよい炭素数 1～1 2 のもの）エステル、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ホスホエチルメタクリレート、スルホエチルメタクリレート等の共重合可能な単量体を併用できるが、原料単量体中、単量体（a）と（b）を合計で 9 8～1 0 0 重量%含有することが好ましい。

【 0 0 1 6 】

本発明の粉末状分散剤に用いられる共重合体の重量平均分子量〔ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法、ポリエチレングリコール換算、カラム：G 4 0 0 0 P W X L + G 2 5 0 0 P W X L（東ソー（株）製）、溶離液：0. 2 M リン酸緩衝液／アセトニトリル＝7／3（体積比）〕は、分散性及び表面硬度の観点から、6 千～1 0 0 万の範囲が良く、1 万～2 0 万がより好ましく、5. 5 万～1 5 万が更に好ましい。

【 0 0 1 7 】

本発明の共重合体は、少なくとも一部が多価金属との塩を形成している。塩は、単量体に由来するものでも、共重合反応後に中和して形成されたものでもいずれでもよい。多価金属としてはカルシウム、マグネシウム、アルミニウム等が挙げられるが、カルシウムが特に好ましい。また、多価金属による中和度は、乾燥粉末性を考慮すると、5 %以上が好ましく、1 0 %以上がより好ましく、2 0 %以上が更に好ましく、4 0 %以上がより更に好ましく、5 0 %以上が最も好ましい。また、中和度があまり高いと過度の増粘によりポンプ輸送性が低下するので、好ましくは 1 0 0 %以下、更に好ましくは 9 0 %以下である。なお、この中和度は、粉末分散剤中のカルボキシル基の総モル数に対する多価金属塩の総電荷モル数の割合であり、粉末分散剤中の多価金属塩を、誘導結合プラズマ発光分析に

よって定量することで算出される。

【 0 0 1 8 】

本発明の粉末分散剤においては、前記 n_M や M_a が異なる共重合体を複数使用することができる。また、多価金属塩となっていない酸型の共重合体を適宜併用することもできる。

【 0 0 1 9 】

<粉末分散剤>

得られた共重合体は、公知の方法で粉末化して分散剤に用いることができる。具体的には、噴霧乾燥法、薄膜乾燥法等が挙げられる。また製造時に要すれば有機化合物及び／または無機化合物を担体として粉末化することも可能であるが、これらの担体を使用しない方が好ましい。有機化合物としては高分子化合物が好ましく、無機化合物としては高炉スラグ、珪砂、珪石粉末、フライアッシュ、炭酸カルシウムが好ましい。担体を用いる場合は、最終的に得られる粉末状分散剤中の量が、1～80重量%、特に5～30重量%となるように用いるのが好ましい。

【 0 0 2 0 】

本発明の粉末分散剤中の特定AOの付加モル数の平均値 n_M は45～150であり、耐圧性、耐湿性の点から、 n_M は50以上、更に60以上、特に70以上が好ましい。また、共重合体の製造時のポンプ輸送性やモルタルの増粘抑制等の点から、 n_M は150以下、更に130以下、より更に115以下、特に100以下が好ましい。

【 0 0 2 1 】

また、本発明の粉末分散剤中の全単量体(a)と全単量体(b)の割合 M_a は、 $(a) / [(a) + (b)] \times 100 = 0$ モル%超45モル%以下であり、耐湿性の点から、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上、特に好ましくは15モル%以上である。また、耐圧性の点から、好ましくは40モル%以下である。

【 0 0 2 2 】

ここで、 n_M 及び M_a は、単量体(a)、(b)の仕込み比率から算出すること

もできるが、最終分散剤を $^1\text{H-NMR}$ で分析することにより、求めることができる。本発明では、 $^1\text{H-NMR}$ を測定して求めた n_M 及び M_a を分散剤の値として採用する。

【 0 0 2 3 】

本発明では、前記ビニル系単量体 (a) の 1 種以上と前記ビニル系単量体 (b) の 1 種以上とを重合して得られる共重合体の 1 価金属塩、好ましくはナトリウム塩を併用することができる。単量体 (a) 及び (b) からなる共重合体 (酸型) 又はその 1 価金属塩の中には、室温で乾燥粉末化しにくいものもあるが、少なくとも一部、好ましくは全部が多価金属塩となっている共重合体を併用することで、乾燥粉末性が向上する。多価金属塩を構成する全単量体 (a) の n の平均値 n_{MP} は、共重合体 (酸型) 及び／又はその 1 価金属塩における全単量体 (a) の n の平均値 n_{MM} よりも大きい (すなわち、 $n_{MP} > n_{MM}$) ことが好ましく、より好ましくは 1 以上、更に好ましくは 2 以上、特に好ましくは 5 以上大きいことである。

【 0 0 2 4 】

本発明の粉末分散剤中に多価金属塩型の共重合体を存在させるためには、予め 1 価金属塩型と多価金属塩型を混合して乾燥粉末化してもよいし、中和度の低い 1 価金属塩型を多価金属水酸化物で中和して多価金属塩を含む共重合体として存在させてもよく、最終的に多価金属塩型の共重合体が含有されていればどのような方法でもよい。

【 0 0 2 5 】

本発明の粉末状分散剤には、消泡性の観点から、消泡剤を添加することが望ましく、消泡剤としては、メタノール、エタノール等の低級アルコール系、ジメチルシリコンオイル、フルオロシリコンオイル等のシリコン系、鉱物油と界面活性剤の配合品等の鉱物油系、リン酸トリブチル等のリン酸エステル、オレイン酸、ソルビタンオレイン酸モノエステル、ソルビタンオレイン酸モノエステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレン／ポリプロピレングリコール脂肪酸エステル等の脂肪酸又はそのエステル系、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン／ポリプロピレングリコールアルキルエーテル等のノニオン系

が挙げられる。好ましくは、脂肪酸又はそのエステル系であり、更に好ましくはポリエチレン／ポリプロピレングリコール脂肪酸エステルである。消泡剤の添加量は粉末状分散剤中に 0.01～10 重量%が好ましく、0.05～5 重量%が更に好ましく、0.1～3 重量%が特に好ましい。

【0026】

本発明の粉末状分散剤は、実用における水溶解性の観点から、粒子径が 500 μ m 以下のものを 50～100 重量%含有することが望ましく、より好ましくは 70～100 重量%、更に好ましくは 90～100 重量%である。

【0027】

本発明の粉末状分散剤は、セメント、石膏等の水硬性化合物、必要に応じさらに骨材とプレミックスして使用することができる。該プレミックスは、セルフレベリング材、トンネル用グラウト、吹き付けモルタル、無収縮材、耐火物、石膏プラスター等に使用出来る。水硬性化合物としては、ポルトランドセメント、高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント、アルミナセメント、天然石膏、副成石膏等が挙げられる。好ましくは、ポルトランドセメント、アルミナセメント、天然石膏であり、更に好ましくはポルトランドセメント、アルミナセメントである。

【0028】

本発明の粉末状分散剤は、セメント、石膏等の水硬性化合物に対して固形分で 0.01～5 重量%が好ましく、0.02～3 重量%が更に好ましい。

【0029】

【実施例】

製造例 1

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水 475 重量部を仕込み窒素置換を行った。続いて窒素雰囲気下で 58℃まで昇温した後、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（単量体（a）、 $n=10$ ）295 重量部、メタクリル酸 76.7 重量部を混合した液と、5%-2-メルカプトエタノール水溶液 44.9 重量部と、5%-過硫酸アンモニウム水溶液 85.2 重量部の 3 液を同時に滴下し、3 液とも 90 分かけ

で滴下を終了させた。次に同温で1時間熟成した後、5%-過硫酸アンモニウム水溶液13.1重量部を30分かけて滴下し、滴下後同温で2時間熟成させた。更に、水酸化カルシウム52.7重量部を加えて中和した後、冷却し、重量平均分子量36000の共重合体〔Ca塩（中和度80%）〕（表1中の共重合体2）を得た。表1中の他の類似する共重合体のCa塩もこれに準じて中和度80±10%で製造した。

【0030】

製造例2

製造例1と同様のガラス製反応容器に、水266重量部を仕込み窒素置換を行った。続いて窒素雰囲気下で80℃まで昇温した後、60%-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（単量体（a）、 $n=120$ ）水溶液508.5重量部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（単量体（a）、 $n=9$ ）42.2重量部、メタクリル酸36.6重量部を混合した液と、5%-2-メルカプトエタノール水溶液44.3重量部と、5%-過硫酸アンモニウム水溶液51.7重量部の3液を同時に滴下し、3液とも90分かけて滴下を終了させた。次に同温で1時間熟成した後、5%-過硫酸アンモニウム水溶液25.8重量部を30分かけて滴下し、滴下後同温で2時間熟成させた。更に、水酸化カルシウム25.2重量部を加えて中和した後、冷却し重量平均分子量68000の共重合体〔Ca塩（中和度80%）〕（表1中の共重合体17）を得た。表1中の他の類似する共重合体のCa塩もこれに準じて中和度80±10%で製造した。

【0031】

製造例3

特開平7-309656号公報の水溶性ビニル共重合体の製造方法に準じ、ただし水酸化ナトリウムに代えて水酸化カルシウムを用いて、表1の共重合体18〔Ca塩（中和度80%）〕を製造した。

【0032】

製造例4

特開平9-309756号公報の段落0042記載の製造方法に準じて表1の

共重合体 20 [Ca 塩 (中和度 80%)] を製造した。

【0033】

【表 1】

	単量体 (a)						単量体 (b)		その他		(a) + (b) 重量%	塩	Mw
	(a) - 1			(a) - 2			種類	仕込 モル比	種類	仕込 モル比			
	種類	仕込 モル比	n	種類	仕込 モル比	n							
1	MEPEG	38	10	—	—	—	MAA	62	—	—	100	Na塩	36000
2	MEPEG	38	10	—	—	—	MAA	62	—	—	100	Ca塩	36000
3	MEPEG	33	25	—	—	—	MAA	67	—	—	100	Na塩	46000
4	MEPEG	33	25	—	—	—	MAA	67	—	—	100	Ca塩	46000
5	MEPEG	30	60	—	—	—	MAA	70	—	—	100	Na塩	21000
6	MEPEG	30	60	—	—	—	MAA	70	—	—	100	Ca塩	21000
7	MEPEG	20	50	—	—	—	MAA	75	MSA	5	98.8	Ca塩	61000
8	MEPEG	20	50	—	—	—	MAA	65	MSA	15	96.4	Ca塩	53000
9	MEPEG	30	90	—	—	—	MAA	70	—	—	100	Na塩	41000
10	MEPEG	30	90	—	—	—	MAA	70	—	—	100	Ca塩	41000
11	MEPEG	30	100	—	—	—	MAA	70	—	—	100	Ca塩	63000
12	MEPEG	20	120	—	—	—	MAA	80	—	—	100	Na塩	66000
13	MEPEG	20	120	—	—	—	MAA	80	—	—	100	Ca塩	66000
14	MEPEG	35	120	—	—	—	MAA	65	—	—	100	Ca塩	72000
15	MEPEG	15	140	—	—	—	MAA	85	—	—	100	Ca塩	59000
16	MEPEG	15	160	—	—	—	MAA	85	—	—	100	Ca塩	89000
17	MEPEG	10	120	MEPEG	15	9	MAA	75	—	—	100	Ca塩	68000
18	MEPEG	15	90	MEPEG	15	25	MAA	70	—	—	100	Ca塩	64000
19	MEPEG	10	90	MEPEG	15	60	MAA	75	—	—	100	Ca塩	61000
20	MEPEG	55	120	—	—	—	MAA	45	—	—	100	Ca塩	82000
21	MEPEG	45	60	—	—	—	MAA	55	—	—	100	Ca塩	45000
22	METPEG	30	70	—	—	—	MA	70	—	—	100	Ca塩	59000

共重合体 No.

共重合体 No

【0034】

(注) 表中の記号は以下の通りである。また表中の共重合体の塩は、全て中和度 $80 \pm 10\%$ である。

・MEPEG: メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート

- ・ M E T P E G : メトキシポリエチレングリコールモノアリルエーテル
- ・ M A A : メタクリル酸
- ・ M S A : メタリルスルホン酸
- ・ M A : 無水マレイン酸
- ・ M w : 重量平均分子量。

【 0 0 3 5 】

実施例 1

表 1 に示す共重合体を表 2 のように組み合わせて分散剤を調製し、以下の評価を行った。結果を表 2 に示す。また、分散剤の n_M 及び M_a を以下の方法で測定した。

【 0 0 3 6 】

(A) 分散剤の n_M

水に溶解した分散剤を窒素雰囲気中で減圧乾燥したものを、3～4%の濃度で重水に溶解し、 $^1\text{H-NMR}$ を測定する。アルコキシ基（この場合はメトキシ基）のピークの積分値とアルキレンオキサイド基（この場合はエチレンオキサイド基）のピークの積分値とから、エチレンオキサイド基のHの総数を求め、エチレンオキサイド基1個に含まれる水素原子の数で除した値を分散剤の n_M とする。

なお、 $^1\text{H-NMR}$ の測定は、V a r i a n社製「UNITY-INOVA500」（500MHz）を用い、データポイント数64000、測定範囲1000.0Hz、パルス幅（45°パルス）60 μsec 、パルス遅延時間30sec、測定温度25.0の条件で行った。

【 0 0 3 7 】

(B) 分散剤の M_a

水に溶解した分散剤を窒素雰囲気中で室温乾燥したものを重水に溶解し、 $^1\text{H-NMR}$ を測定する（条件は上記と同じ）。アルコキシ基（この場合はメトキシ基）のピークの積分値 s と主鎖のアルキル基（この場合はメチル基）のピークの積分値 S とから、 $[(S-s)/S] \times 100$ を計算し、分散剤全体の単量体（a）と単量体（b）の割合 M_a を求める。

【 0 0 3 8 】

(1-1) 乾燥粉末性

表1の分散剤の水溶液を、乾燥後の膜厚が約1mmとなるように濃度及び量を調整して平坦な容器に入れ、105℃で2時間乾燥する。乾燥した分散剤薄膜から40mm×15mmの試験片を作製し、長手方向の一端から約1cmの箇所を指で挟み、他端から手で曲げ力を加える。この試験を所定の薄膜温度で実施し、その際の挙動を観察し、下記の基準で評価した。その際、この曲げ力で破断するものを「粉末化可能」とし、破断せずに単に曲がるものは「粉末化不能」とした。また、薄膜の温度調整は、吸湿しない状態で所定温度の恒温室に2時間放置することで行った。

◎：40℃で粉末化可能

○～◎：30℃で粉末化可能であるが、40℃で液状もしくは粉末化不能

○：20℃で粉末化可能であるが、30℃で液状もしくは粉末化不能

△～○：10℃で粉末化可能であるが、20℃で液状もしくは粉末化不能

△：10℃で粉末化不能

×：10℃で液状。

【0039】

(1-2) 耐圧性

分散剤をポリエチレン製の袋（容量250cm³）に250cm³充填し、密封した状態で1000kgf/m²の荷重をかけた状態で、20℃で放置した。1日後及び7日後に1410μm篩通過率を測定し、下記の基準で耐圧性を評価した。

◎：篩通過率95%超100%以下

○～◎：篩通過率90%超95%以下

○：篩通過率80%超90%以下

△～○：篩通過率70%超80%以下

△：篩通過率50%超70%以下

×：篩通過率50%以下。

【0040】

(1-3) 耐湿性

・ 3 0 0 m l ビーカーに粉末分散剤（予め 1 0 5 ℃で 2 時間乾燥済のもの） 5 0 g を入れ、温度 2 5 ℃、湿度 4 0 % の恒温室内に開放系にて 7 日間放置し、重量変化から吸湿水分量を求め、以下の基準で耐湿性を評価した。

◎：水分量 2 % 以下（固形分率 9 8 % 以上）

○～◎：水分量 2 % 超 4 % 以下（固形分率 9 6 % 以上 9 8 % 未満）

○：水分量 4 % 超 6 % 以下（固形分率 9 4 % 以上 9 6 % 未満）

△～○：水分量 6 % 超 8 % 以下（固形分率 9 2 % 以上 9 4 % 未満）

△：水分量 8 % 超 1 0 % 以下（固形分率 9 0 % 以上 9 2 % 未満）

×：水分量 1 0 % 超（固形分率 9 0 % 未満）。

【 0 0 4 1 】

（ 1 - 4 ） ポンプ輸送性

分散剤の水溶液（有効成分 4 0 重量%）の 2 0 ℃の粘度を、B 型回転粘度計を用いて測定し、以下の基準でポンプ輸送性を評価した。

◎：粘度 4 0 0 m P a ・ s 以上 4 2 0 m P a ・ s 未満

○～◎：粘度 4 2 0 m P a ・ s 以上 4 5 0 m P a ・ s 未満

○：粘度 4 5 0 m P a ・ s 以上 5 0 0 m P a ・ s 未満

△～○：粘度 5 0 0 m P a ・ s 以上 6 0 0 m P a ・ s 未満

△：粘度 6 0 0 m P a ・ s 以上 7 0 0 m P a ・ s 未満

×：粘度 7 0 0 m P a ・ s 以上。

【 0 0 4 2 】

（ 1 - 5 ） 分離抵抗性

分散剤、水 3 6 0 g、セメント 8 0 0 g、細骨材 1 8 0 0 g をモルタルミキサー（J I S R 5 2 0 1. 8 準拠）で混練して得たモルタルを、上部投入開口部直径が 1 0 0 m m、下部排出開口部直径が 2 0 m m、長さが 3 0 0 m m である逆円錐台状の筒（モルタルの流下時間測定装置）に、下部排出開口部を閉じた状態で詰め、上部投入開口の面で擦り切った後、下部排出開口を開放してモルタルを自然流下させ、上部投入開口から目視で観察したときにモルタルの少なくとも一部に孔が確認されるまでの時間（流下時間）を測定した。流下時間が大きいほどコンクリートの粘性が高く、材料分離抵抗性が強い。なお、分散剤の添加量は

、モルタルフロー値が290mm±10mmとなるよう調整した。

【0043】

【表2】

	分散剤										乾燥 粉末性	耐圧性		耐湿性	ポンプ 輸送性	分離 抵抗性 (秒)
	共重合体		共重合体		共重合体		共重合体		共重合体			1日後	7日後			
	№	重量%	№	重量%	№	重量%	№	重量%	№	重量%						
比較品	1-1	1	100	—	—	—	—	—	—	—	×	—	—	—	—	—
	1-2	2	100	—	—	—	—	—	—	—	△	△	×	△	◎	5.1
	1-3	3	100	—	—	—	—	—	—	—	×	—	—	—	—	—
	1-4	1	75	12	25	—	—	—	—	—	×	—	—	—	—	—
	1-5	16	100	—	—	—	—	—	—	—	◎	◎	◎	◎	×	15.9
	1-6	20	100	—	—	—	—	—	—	—	◎	◎	◎	◎	×	17.0
本発明品	1-1	8	100	—	—	—	—	—	—	—	△	△	△	△	○	5.9
	1-2	7	100	—	—	—	—	—	—	—	△	△	△	△	○	5.7
	1-3	1	65	12	25	13	10	30.9	47.8	△	△	△	△	△	◎	6.0
	1-4	1	20	21	80	—	—	—	—	—	△	△	△	△	○	6.1
	1-5	17	100	—	—	—	—	—	—	—	△	△	△	△	○	6.2
	1-6	18	100	—	—	—	—	—	—	—	△	△	△	△	○	6.1
	1-7	1	60	12	20	13	20	31.2	55.3	△	△	△	△	△	◎	6.3
	1-8	6	100	—	—	—	—	—	—	—	○	○	△	△	○	6.5
	1-9	1	50	13	50	—	—	—	—	—	○	△	○	○	◎	6.6
	1-10	2	50	12	50	—	—	—	—	—	○	△	○	○	◎	6.7
	1-11	2	50	13	50	—	—	—	—	—	○	△	○	○	◎	6.7
	1-12	2	25	10	75	—	—	—	—	—	◎	△	◎	△	◎	8.0
	1-13	19	100	—	—	—	—	—	—	—	◎	△	◎	△	◎	8.3
	1-14	4	25	10	75	—	—	—	—	—	◎	△	◎	△	◎	8.7
	1-15	5	25	10	75	—	—	—	—	—	◎	△	◎	△	◎	8.3
	1-16	6	25	10	75	—	—	—	—	—	◎	△	◎	△	◎	8.2
	1-17	9	25	10	75	—	—	—	—	—	◎	△	◎	△	◎	9.5
	1-18	10	100	—	—	—	—	—	—	—	◎	△	◎	△	◎	9.7
	1-19	11	15	13	85	—	—	—	—	—	◎	△	◎	△	◎	8.6
	1-20	13	100	—	—	—	—	—	—	—	◎	△	◎	△	◎	10.3
	1-21	14	100	—	—	—	—	—	—	—	◎	△	◎	△	◎	15.5
	1-22	15	100	—	—	—	—	—	—	—	◎	△	◎	△	◎	14.2
	1-23	22	100	—	—	—	—	—	—	—	◎	△	◎	△	◎	15.9

【0044】

表2に示されるように、比較品1-1、1-3、1-4は分散剤の n_M が小さ

く粉末乾燥できず、多価金属塩を含む比較品2であっても n_M が小さいと耐圧性が不十分である。また、比較品1-5は n_M が大きくポンプ輸送性が不十分である。一方、本発明品1-1~1-23では、乾燥粉末性、耐圧性、耐湿性、ポンプ輸送性及び分離抵抗性の何れにおいても良好である。

【0045】

実施例2

早強ポルトランドセメント（太平洋セメント（株）製）100重量部、細骨材〔珪砂（3，4，5号混合、竹折礫業所製）〕100重量部、増粘剤〔メトローズ（信越化学（株）製）〕0.0025重量部、遅延剤〔クエン酸ナトリウム（試薬特級）〕0.02重量部、膨張材〔デンカCSA（電気化学工業（株）製）〕5重量部及び発泡剤（金属アルミニウム粉）0.0015重量部、表3の粉末分散剤及び表3に示す量の消泡剤〔フォームレックス797（日華化学（株）製）〕を混合し、グラウト材を製造した。グラウト材に水を添加し、ハンドミキサーで3分間混練することにより、スラリーを得た。このスラリーを用いて、以下の評価を行った。結果を表3に示す。

【0046】

（2-1）流動性

土木学会規準「PCグラウト試験方法（JCSE-F531）」に準じてJ14ロートからの流下時間（秒）を測定した。ただし、「JIS R 5201セメントの物理試験方法」に準じて測定されたフロー値が、 $250\text{ mm} \pm 10\text{ mm}$ となるように、粉末分散剤の添加率を調整して、行った。

【0047】

（2-2）ブリーディング率

土木学会規準「PCグラウト試験方法（ポリエチレン袋方法）（JCSE-F532）」に準じて測定した。

【0048】

（2-3）膨張率

土木学会規準「PCグラウト試験方法（容器方法）（JCSE-F533）」に準じて測定した。

【0049】

(2-4) 圧縮強度

「JIS R 5201セメントの物理試験方法」に準じて、材齢28日で測定した。

【0050】

【表 3】

No.	粉末分散剤						流下時間(秒)				ブリーディング率 (%)	膨張率 (%)	圧縮強度 (N/mm ²)
	共重合体 No.	重量%	共重合体 No.	重量%	消泡剤 (重量%)	M _a (モル%)	η _M	混練 直後	30分後	60分後	90分後		
2-1	10	100	—	—	0.3	29.1	90.7	6.0	8.3	11.0	14.1	+0.84	56
2-2	10	100	—	—	—	29.1	90.7	5.8	8.3	11.0	13.9	+0.83	52
2-3	1	50	13	50	0.3	30.1	65.9	5.8	8.1	10.6	13.4	+0.83	55
2-4	19	100	—	—	0.3	24.1	71.5	5.6	7.9	10.4	13.2	+0.84	57
2-5	22	100	—	—	0.3	31.0	71.0	5.1	7.2	9.8	11.5	+0.85	53
2-6	16	100	—	—	0.3	15.6	160.0	7.1	10.7	16.5	18.6	+0.83	57

消泡剤の重量%は、共重合体の総量に対する重量%である。

【0051】

表3に示されるように、本発明の粉末分散剤をモルタルグラウト用途に使用すると、流動性、ブリーディング率、膨張率、圧縮強度が良好なものが得られる。

特に、消泡剤を使用すると、圧縮強度が安定する。また、モルタルグラウト用途では、エステル系単量体由来の共重合体のCa塩（No. 2-1～2-4）の方が、エーテル系単量体由来の共重合体のCa塩（No. 2-5）より流下時間が大きく、分離抵抗性はより安定している。一方、No. 2-6（比較品）は、過度の増粘により、流動性が低下する場合がある。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 乾燥前のポンプ輸送性に優れ、且つ耐圧性、耐湿性に優れた粉末分散剤を提供する。

【解決手段】 ポリオキシアルキレン基を有するエチレン系不飽和カルボン酸誘導体等の特定のビニル系単量体（a）と、（メタ）アクリル酸等の特定のビニル系単量体（b）とを重合して得られる共重合体を含有し、炭素数2～4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基の付加モル数の平均値が45～150であり、単量体（a）と単量体（b）の割合が $(a) / [(a) + (b)] \times 100 = 0$ モル％超45モル％以下であり、且つ前記共重合体の少なくとも一部が多価金属塩である粉末分散剤。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名	花王株式会社